

**METHOD OF PREPARING PASTE ACTIVE MATERIAL FOR USE IN POSITIVE ELECTRODE**

**Publication number:** JP2002231234  
**Publication date:** 2002-08-16  
**Inventor:** FUKUI KOICHI  
**Applicant:** SHIN KOBE ELECTRIC MACHINERY  
**Classification:**  
- International: *H01M4/20; H01M4/16; (IPC1-7): H01M4/20*  
- European:  
**Application number:** JP20010021181 20010130  
**Priority number(s):** JP20010021181 20010130

Report a data error here

**Abstract of JP2002231234**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of preparing the paste active material for use in a positive electrode capable of manufacturing a control valve-type lead-acid battery having high ratio of PbO<sub>2</sub> in battery case formation, high capacity and a long service life. **SOLUTION:** A kneaded matter is prepared by kneading lead powder and dilute sulfuric acid, and left standing in an atmosphere of 70-95 deg.C and 80-98% relative humidity for four hours or more. Then the kneaded matter after left standing, is stirred to prepare the paste active material for the positive electrode containing 67% or more tetrabasic lead sulfate of 5-50 &mu;m to be used in a positive plate.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-231234  
(P2002-231234A)

(43) 公開日 平成14年8月16日 (2002.8.16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別部号	F I	ページト (参考)
H 0 1 M	4/20	H 0 1 M	4/20
			Z 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-21181(P2001-21181)

(22) 出願日 平成13年1月30日 (2001.1.30)

(71) 出願人 000001203  
新神戸電機株式会社  
東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

(72) 発明者 福井 浩一  
東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号  
新神戸電機株式会社内

Fターム(参考) 5N050 AA07 AA08 BA09 CA01 CA06  
CB15 DA02 GA10 GA27 HA01  
HA05 HA14

(54) 【発明の名称】 正極用ペースト状活物質の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電槽化成時のPbO<sub>2</sub>化率が高く、高容量で長寿命な制御弁式鉛蓄電池が作製できる正極用ペースト状活物質の製造方法を提供する。

【解決手段】 鉛粉と希硫酸とを混練して混練物を作成した後、該混練物を温度が70～95℃で、相対湿度が80～98%の雰囲気中に4時間以上放置する。そして、放置後の前記混練物を攪拌し、5～50μmの四塩基性硫酸鉛が67%以上存在させた正極用ペースト状活物質を製造して正極板に使用する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉛粉と希硫酸とを混練して混練物を作成する工程と、該混練物を温度が70～95℃で、相対湿度が80～98％の雰囲気中に4時間以上放置する工程と、放置後の前記混練物を攪拌する工程を有することを特徴とする正極用ペースト状活物質の製造方法。

【請求項2】 前記正極用ペースト状活物質は、5～50μmの四塩基性硫酸鉛を67質量％以上存在させるように攪拌したものであることを特徴とする請求項1記載の正極用ペースト状活物質の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、制御弁式鉛蓄電池に用いる正極用ペースト状活物質の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 制御弁式鉛蓄電池は、安価で信頼性が高いという特徴を有するため、無停電電源装置や自動車用バッテリーなどに広く使用されている。なお、制御弁式鉛蓄電池は、ペースト状活物質を鉛合金製の格子体に充填し、熱成・乾燥をして未化成のペースト式正極板及び負極板を作成する。

【0003】 これらの正極板及び負極板をリテーナを介して積層し、溶接して極板群を作成して、該極板群を電槽に挿入して密閉した後、電槽化成をして製造するのが一般的である。そして、最近ではこれらの制御弁式鉛蓄電池の低コスト化、高容量化及び長寿命化が強く要求されてきている。

【0004】 ここで、制御弁式鉛蓄電池のコスト低減をするには、電槽化成時における充電量を低減すること、すなわち、少ない充電量で $PbO_2$  化率（化成充電効率）を高くする手法が有効である。

【0005】 なお、電槽化成時における充電量を低減する手法として、正極用ペースト状活物質中に鉛丹を添加する手法がすでに使用されている。そして、鉛丹と硫酸が反応して生成される導電性の二酸化鉛を正極用ペースト状活物質中に存在させることによって、電槽化成時の $PbO_2$  化率を向上させていた。

【0006】 一方、制御弁式鉛蓄電池を長寿命化する手法としては、鉛粉と希硫酸を混練して正極用ペースト状活物質の作製し、該正極用ペースト状活物質を鉛合金製の格子体に充填して正極板を作成した後、該正極板を高温高湿の雰囲気中で熱成して、活物質中に四塩基性硫酸鉛を含む正極板を作製する手法が用いられていた。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、鉛丹を大量に使用する手法は、電槽化成時の $PbO_2$  化率は向上するものの早期に寿命となり、好ましくない傾向が認められた。

【0008】 一方、高温高湿中で熱成した正極板は、活

物質中の四塩基性硫酸鉛の大きさをコントロールするのが困難であった。そして、正極活物質中の四塩基性硫酸鉛が80～100μmまで結晶成長した場合には、電槽化成時の $PbO_2$  化率や放電容量が低下するという問題点が認められた。

【0009】 本発明は、前記問題点に鑑みてなされたものである。電槽化成時の $PbO_2$  化率が高く、高容量で長寿命な制御弁式鉛蓄電池が作製できる正極用ペースト状活物質の製造方法を提供することである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 上記した課題を解決するため、第一の発明は、鉛粉と希硫酸とを混練して混練物を作成する工程と、該混練物を温度が70～95℃で、相対湿度が80～98％の雰囲気中に4時間以上放置する工程と、放置後の前記混練物を攪拌する工程を有することを特徴とし、第二の発明は、前記正極用ペースト状活物質は、5～50μmの四塩基性硫酸鉛を67質量％以上存在させるように攪拌したものであることを特徴としている。

## 【0011】

【発明の実施の形態】 1. 制御弁式鉛蓄電池の作製後述する各種の手法で作製した数種類の正極用ペースト状活物質を用いた。そして、それぞれの正極用ペースト状活物質150gを、70mm×1190mm×3.5mmの鉛-カルシウム合金製の格子体に撚り切り充填し、35℃、相対湿度90％の雰囲気中で20h放置した後、60℃で72h乾燥させて未化成の正極板を作製した。一方、負極板として70×1190×2.5mmの従来から使用しているものを用いた。

【0012】 前記した正極板が4枚と、従来から使用している負極板が5枚とを、ガラス繊維製のリテーナを介して積層・溶接して極板群を組み立て、該極板群をABS製の電槽に組み込んだ後に、濃度が2質量％の希硫酸電解液を注入した。なお、正極板以外の制御弁式鉛蓄電池の構成部品や組立て条件等は従来と同一である。

2. 制御弁式鉛蓄電池の試験その後、40±5℃の水槽中で、0.23CA（8.2A）で44h充電して電槽化成した後、電解液の比重を1.26（20℃）に調整し、公称容量が35Ah-2Vの制御弁式鉛蓄電池を作製した。

【0013】 電槽化成後の制御弁式鉛蓄電池の一部は解体して正極板を取り出し、化成性の判断となる正極板の活物質中の $PbO_2$  化率を測定した。そして、残りの制御弁式鉛蓄電池は、25℃、3.5A（0.1CA）で放電（放電終止電圧：1.8V）して、初期の放電容量を測定した。

【0014】 その後、作製した各制御弁式鉛蓄電池を25℃、8.75A（0.25CA）の定電流で2時間放電して3.5A（0.1CA）定電流で6時間充電するパターンを1サイクルとするサイクル寿命試験をした。

制御弁式鉛蓄電池の放電容量は50サイクルごとに、3.5A(0.1CA)の定電流で終止電圧1.8Vまで放電して測定し、その放電容量が公称容量の70%(2.5Ah)に満たなくなった時点を寿命とした。なお、寿命に達していない制御弁式鉛蓄電池は前記した条件でサイクル試験を続けた。

【0015】

【実施例】以下に、本発明の実施例について詳細に説明する。

(実施例1、2、比較例1〜3)本発明の実施例として、図1に示す手法で正極用ペースト状活物質を製作した。すなわち、室温で混練装置に一酸化鉛を主成分とする鉛粉100質量部を入れ、濃度が35質量%の硫酸15重量部と適量の水を加え、混練してペースト状活物質を製作する。そして、このペースト状活物質を温度が80℃、相対湿度が90%の恒温恒湿槽に、それぞれ1時間、2時間、4時間、8時間放置した。

【0016】一方、比較例1として、前記恒温恒湿槽に放置しないペースト状活物質も製作した。その後、前記した5種類のペースト状活物質を、それぞれ5分間攪拌して正極用のペースト状活物質を製作した。

【0017】前記正極用ペースト状活物質を用いた正極板を上記した手法で作成し、該正極板を用いて制御弁式鉛蓄電池を作成して試験した。なお、制御弁式鉛蓄電池の作製条件や試験条件等の詳細は、上記したものである。

【0018】作成した制御弁式鉛蓄電池を電槽化成し、電槽化成後の $PbO_2$ 化率、初期の放電時間及びサイクル寿命を測定した結果を表1に示す。表1から、本発明を用いると電槽化成後の $PbO_2$ 化率、初期の放電時間は比較例1に比べてやや劣るものの、長寿命化できることがわかる。

【0019】

【表1】

—	攪拌時間 (分)	四塩基性硫酸鉛量 (%)		放電容量 (Ah)	$PbO_2$ 化率 (%)	寿命 (サイクル)
		5~50 $\mu$ m	50 $\mu$ m以上			
実施例1	5	4.3	5.7	3.3	92.6	1350
実施例3	10	6.7	3.3	3.4	93.2	1350
実施例4	15	8.0	2.0	3.5	94.5	1350
実施例5	30	9.2	8	3.5	95.3	1300
実施例6	40	9.6	5	3.5	95.4	1300

【0025】なお、上記した実施例では温度が80℃、相対湿度が90%で放置した例を示したが、温度が70〜95℃、相対湿度が80〜98%で放置した場合でも、ほぼ同様の効果が得られた。また、上記した実施例では鉛粉を用いたが、鉛粉に鉛丹を加えた場合でも、ほぼ同様の効果が得られた。

【0026】

—	放置時間 (時間)	$PbO_2$ 化率 (%)	放電容量 (Ah)	寿命 (サイクル)
比較例1	なし	95.2	36.7	950
比較例2	1	94.7	36.2	950
比較例3	2	93.2	33.9	1000
実施例1	4	92.6	33.3	1350
実施例2	8	92.3	33.1	1350

【0020】(実施例1、3〜5)次に、放置後の攪拌時間を変えて、図1に示す手法で正極用ペースト状活物質を製作した。すなわち、室温で混練装置に一酸化鉛を主成分とする鉛粉100質量部を入れ、濃度が35質量%の硫酸15重量部と適量の水を加えて混練してペースト状活物質を製作する。

【0021】そして、このペースト状活物質を温度が80℃、相対湿度が90%の恒温恒湿槽に4時間保存した。その後、それぞれ、5、10、15、20、30、40分間攪拌して正極用のペースト状活物質を製作した。攪拌後の正極用ペースト状活物質中の四塩基性硫酸鉛の大きさはSEM(S-3500N型、日立製作所製)で、その含有量はX線同位装置(MXP3型、マック・サイエンス製)で測定した。

【0022】前記正極用ペースト状活物質を用いた正極板を上記した手法で作成し、該正極板を用いて制御弁式鉛蓄電池を作成し、初期の放電容量及び電槽化成後の $PbO_2$ 化率を測定した。なお、制御弁式鉛蓄電池の作製条件や試験条件等の詳細は、上記したものである。

【0023】作成した制御弁式鉛蓄電池を電槽化成し、電槽化成後の $PbO_2$ 化率、初期の放電時間及び寿命を測定した結果を表2に示す。表2から、攪拌時間を適正化することによりペースト状活物質中の5〜50 $\mu$ mの四塩基性硫酸鉛量が70%以上になると $PbO_2$ 化率が高く、初期の放電容量が優れていることがわかる。

【0024】

【表2】

—	攪拌時間 (分)	四塩基性硫酸鉛量 (%)		放電容量 (Ah)	$PbO_2$ 化率 (%)	寿命 (サイクル)
		5~50 $\mu$ m	50 $\mu$ m以上			
実施例1	5	4.3	5.7	3.3	92.6	1350
実施例3	10	6.7	3.3	3.4	93.2	1350
実施例4	15	8.0	2.0	3.5	94.5	1350
実施例5	30	9.2	8	3.5	95.3	1300
実施例6	40	9.6	5	3.5	95.4	1300

【発明の効果】上述したように本発明を用いると、電槽化成時の $PbO_2$ 化率が高く、高容量で長寿命な制御弁式鉛蓄電池の製造方法を提供することができるため、工業上優れたものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の正極用ペースト状活物質の製造方法である。

【図1】

